

⑤ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3744062 A1

⑦ Aktenzeichen: P 37 44 062.4  
② Anmeldetag: 22. 12. 87  
④ Offenlegungstag: 13. 7. 89

⑤ Int. Cl. 4:  
C23C 28/02

C 23 C 18/50  
C 23 C 18/20  
B 41 M 1/28  
H 05 K 3/00  
H 05 K 1/09  
G 03 F 7/00  
C 08 J 7/08  
// C23C 18/34, 18/40  
(C08J 7/08,  
C08L 27:12, 77:00,  
79:08, 81:06, 81:04,  
67:00) B32B 15/08

DE 3744062 A1

⑦ Anmelder:  
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

⑦ Erfinder:  
Suhr, Harald, Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 7400  
Tübingen, DE; Haag, Christa, Dipl.-Chem. Dr., 7404  
Ofterdingen, DE

⑤ Verfahren zur Herstellung fest haftender metallischer Strukturen auf Fluor-Polymeren und thermoplastischen Kunststoffen

Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glühmentladung unter Bildung eines metallischen Films, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtleiter Kunststoffe aus dem Bereich der Fluorpolymere oder der thermoplastischen Kunststoffe verwendet werden.

DE 3744062 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung unter Bildung eines metallischen Films.

Die Herstellung metallischer Filme erfolgt in konventioneller Weise normalerweise naßchemisch, dadurch, daß die zu metallisierenden Teile in eine speziell für ein Substrat formulierte Reihe von Reinigungs-, Ätz-, Konditionierungs-, Aktivierungs- und Metallisierungsbäder getaucht werden. Hierbei wird die Oberfläche nach der Reinigung und Konditionierung zunächst mit edelmetallhaltigen Lösungen bekeimt und danach auf den aktivierten Flächen nach herkömmlichen Verfahren metallisiert.

Die Behandlungsbäder sind in der Regel wäßrige Lösungen, enthalten zum Teil jedoch auch organische Lösungsmittel. Nachteil dieser Formulierungen ist die zum Teil hohe Toxizität bei erheblicher Flüchtigkeit der verwendeten Verbindungen, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen voraussetzt. Im Falle des Polytetrafluorethylen ist wegen der hohen Hydrophobie des Materials nur eine rein organische Haftung des anschließend aufzubringenden Metallfilms gewährleistet. Daher hat sich aus Gründen der Giftigkeit der Vorbehandlungsschemie und aus Sicherheitsgründen Polytetrafluorethylen als Substrat in der Elektroindustrie noch nicht durchsetzen können, obwohl es in Bezug auf seine elektrischen und chemischen Kenndaten den meisten anderen Materialien weit überlegen ist. Problematisch ist auch die Entsorgung der toxischen Behandlungsbäder.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil der naßchemischen Verfahren besteht darin, daß relativ komplizierte Vorbehandlungssequenzen vorzusehen sind, ehe metallisiert wird, um die gewünschten Haftungswerte zu erreichen. Dabei sind in jedem Falle die verfahrenstechnischen Parameter, wie zum Beispiel Temperatur und Behandlungszeit in engen Grenzen zu halten, so daß unter Umständen eine umfangreiche Prozeßkontrolle benötigt wird. Die Gefahr der Kontamination der Behandlungsbäder durch prozeßbedingte Verfahrensschwankungen ist groß und kann deutliche Qualitätsschwankungen zur Folge haben. Die Aggressivität der Behandlungslösungen wirkt sich unter Umständen qualitätsmindernd auf Abdecklacke oder -folien aus.

Ein anderes Beschichtungsverfahren ist die thermische Zersetzung von flüchtigen Metallverbindungen. Dieses Verfahren setzt sehr hohe Substrattemperaturen (mind. 200°C, in der Praxis aber 300–1000°C) voraus, die aber im Falle der genannten Materialien nicht oder nur unter Gefahr der Materialschädigung erreicht werden dürfen.

Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, fest haftende metallische Strukturen auf Fluorpolymeren und thermoplastischen Kunststoffen herzustellen. Die so hergestellten Halbzeuge werden zum Beispiel in der Elektronikindustrie verwendet, insbesondere für die Herstellung von Leiterplatten, Hybridschaltungen, Chip Carrier dreidimensionaler Formkörper mit Leiterbahnstrukturen oder ganzflächig metallisierter dreidimensionaler Formkörper im Einsatz für die Abschirmung elektromagnetischer Felder. Die genannten Materialien, wie zum Beispiel Polytetrafluorethylen, Polyamide, Polyetherimide und -sulfone, Polycyclophenylensulfid, Polyester oder parakristalline Polymere unterscheiden sich

von herkömmlichen Polymeren, wie zum Beispiel das in der Leiterplattentechnik eingesetzte Epoxidharz, durch deutlich bessere elektrische, mechanische beziehungsweise chemische Eigenschaften und haben im Falle der thermoplastischen Materialien den zusätzlichen Vorteil, durch die Technik des Spritzgusses in relativ einfacher Weise in beliebigen dreidimensionalen Formen herstellbar zu sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß des kennzeichnenden Teils des Patentanspruchs.

Vorteilhafte Ausführungen dieses Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren überwindet die Nachteile der bekannten Verfahren, beziehungsweise mildert diese deutlich ab, indem der naßchemische Arbeitsablauf bis zur ersten Metallisierung auch der gesamte oben genannte naßchemische Arbeitsablauf inklusive der ersten Metallisierung vermieden wird. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Metallisierung der genannten Materialien durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einem Plasma vorgenommen wird. Hierbei werden, je nach Behandlungszeit, Schichten von einigen hundert bis etwa 2000 Å erhalten, die anschließend – ohne weitere Vorbehandlung – in einem chemischen Kupfer- oder Nickelbad in einem galvanischen Bad (meist Kupferbad) bis zur gewünschten Schichtstärke verstärkt werden können.

Im Falle dickerer, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter, zusammenhängender Metallschichten kann es auch vorteilhaft sein, eine galvanische Metallisierung direkt anzuschließen.

Eine Erzeugung metallischer Strukturen kann hierbei nach einem der bekannten Verfahren (Additiv-, Semiadditiv-, Substrativtechnik) erfolgen, zum Beispiel, indem die Substratoberfläche während der Metallisierung durch eine Maske abgedeckt wird, so daß lediglich die Stellen freigelassen werden, die die metallischen Strukturen tragen sollen. Andere Ausführungsformen der Strukturierung, zum Beispiel mit Hilfe von Siebdrucklacken, Fotolacken oder Fotoresistfilmen sind in der Technik weit verbreitet und bekannt.

Die Metallisierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen, vorzugsweise von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe in Glimmentladungsplasmen. Es kommen aber auch andere metallorganische Verbindungen von Übergangsmetallen oder Hauptgruppenmetallen, (wie zum Beispiel Zinnverbindungen) zum Einsatz.

Es werden solche metallorganische Verbindungen verwendet, die unzersetzt-eventuell unter Erwärmung – in die Gasphase überführt werden können, wie zum Beispiel  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -Cyclopentadienyl-Palladium, Dimethyl- $\pi$ -Cyclopentadienyl-Platin, Dimethyl-Gold-acetylacetonate und Kupfer-hexafluor-acetylacetonat.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination mehrerer Metalle herausgestellt, deren eines eine besonders gute Haftung zum Substrat und das andere zur nachfolgenden Metallschicht hat. Im Beispiel ist eine Anwendung beschrieben.

Die Metallisierung erfolgt in normalen Plasmareaktoren, die hauptsächlich als Rohr- oder Tunnelreaktoren oder als Parallelplattenreaktoren und Reaktoren für Coronaentladungen bekannt sind. Für die Herstellung metallischer Filme und Strukturen kann das Plasma sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom oder Hochfrequenz (inklusive Mikrowellen), im allgemeinen im kHz- oder MHz-Bereich erzeugt werden. Der Druck in der Plasmakammer beträgt 0,1 – 2,0 hPa. Als Substra-

te kommen die eingangs erwähnten Polymere, wie zum Beispiel Polytetrafluorethylen, und thermoplastische Kunststoffe, wie zum Beispiel Polyamide, Polyetherimide und -sulfone, Polyparaphenylen-sulfid, Polyester und parakristalline Polymere in den verschiedensten Ausführungsformen zum Einsatz: als Teilmaterialien oder Folien, mit oder ohne Füllstoffe, einschichtig oder mehrschichtig.

Die für die Metallisierung nach erfindungsgemäßen Verfahren benutzten metallorganischen Verbindungen werden dem Plasma-Reaktor gasförmig zugeführt, vorzugsweise durch Sublimation oder Verdampfung. Sie können für sich allein benutzt werden, in allgemeinen verdünnt man sie aber mit Trägergasen, um gleichmäßige poröse Schichten zu erhalten. Als Trägergase eignen sich inerte Gase, wie Argon und Helium oder reduzierende Gase wie Wasserstoff; auch Gemische können eingesetzt werden. Die Einspeisung der Organo-Metallverbindungen erfolgt nach Einstellung des Vakuums außerhalb der Glühentladungszone in den Strom des Trägergases, so daß im eigentlichen Reaktionsbereich eine gleichmäßige Gasmischung vorliegt. Der Vorratsbehälter für die Metallverbindung wird zweckmäßigerweise mit einer Vorrichtung zum Heizen versehen, um schwerer sublimierbare Metallverbindungen in ausreichender Menge in den Gastrom zu führen.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß vor dem Metallisierungsprozeß in der Plasmaentladung ein Plasma-Ätzprozeß vorgenommen wird, um die Substratoberfläche zu reinigen und für die Aufnahme der Metallschicht empfänglich zu machen. Die Ausführungsform des Reaktors und der Verfahrensbedingungen unterscheiden sich im Prinzip nicht von dem Plasma-Metallisierungsprozeß. Selbstverständlich werden jedoch beim Plasma-Ätzprozeß keine metallorganischen Verbindungen verwendet. Vorzugsweise werden dem inerten Trägergas reaktive Gase, wie zum Beispiel Sauerstoff oder Tetrafluormethan-Sauerstoff zugesetzt.

Folgende Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiel 1

##### Abscheidung von Kupfer auf Polyetherimid

Reaktortyp: Parallelplattenreaktor  
Frequenz: 13,56 MHz  
Substrat: Polyetherimidplättchen, ungefüllt (ULTEM® der Firma General Electric Plastics)  
Substrattemperatur: 293 K

1. Vorbehandlung:  
Ätzgas: O<sub>2</sub>/Ar-Mischung 1 : 1  
Druck im Reaktor: 8 Pa  
Einwirkzeit: 30 min

2. Metallisierung:  
Metallorganische Verbindung: Kupferhexafluoracetylacetonat

Temperatur des Reservoirs der metallorganischen Verbindung: 338 K  
Trägergas: Wasserstoff  
Druck im Reaktor: 25 Pa  
Einwirkzeit: 10 min

Ein Polyetherimidplättchen (70 × 40 × 4 mm) wird

mit einer Maske aus nichtrostendem Stahl versehen, so daß die Bereiche auf den Plättchen freibleiben, die die Leiterbahnstrukturen tragen sollen. Anschließend wird das Plättchen auf die untere Platte des Reaktors gelegt, der Reaktionsraum wird evakuiert und das Plasma wird gezündet. Nach einer Vorbehandlung im O<sub>2</sub>-Ar-Strom wird die Metallisierung gemäß oben angegebener Bedingungen durchgeführt. Man erhält einen Kupfer-Film von ca. 100 Å Dicke.

Die metallisierte Probe wird aus dem Reaktor herausgenommen, die Maske wird entfernt und die der Form der Maske entsprechenden Kupferstrukturen auf dem Plättchen werden in einem chemisch reduktiven Kupferbad verstärkt.

Derselbe Versuch kann auch mit Polyparaphenylen-sulfid (zum Beispiel RYTON R 4® der Firma DuPont) oder dem parakristallinen Kunststoff VECTRA® (der Firma Celanese) durchgeführt werden. In diesem Fall werden die folgenden veränderten Vorbehandlungs- und Metallisierungsparameter gewählt.

#### Beispiel 2

##### Abscheidung eines Platin/Palladium-Filmes auf Polytetrafluorethylen

Reaktortyp: Parallelplattenreaktor  
Frequenz: 13,56 MHz  
Substrat: Polytetrafluorethylen-Folie (0,5 mm Stärke)

Substrattemperatur:

1. Vorbehandlung:  
Ätzgas: Argon/Sauerstoffgemisch = 1/1  
Druck im Reaktor: 7 Pa  
Einwirkzeit: 30 min

2. Metallisierung:  
Metallorganische Verbindungen:  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -Cyclopentadienyl-Platin

Temperatur des Reservoirs der metallorganischen Verbindungen: Pd: 293 K, Pt: 293 K

Trägergas: Argon  
Druck im Reaktor: 10 Pa  
Einwirkzeit: 10 min

Die Polytetrafluorethylen-Folien der Größe 50 × 50 mm werden analog zu Beispiel 1 gemäß den oben angegebenen Reaktionsbedingungen zunächst vorbehandelt und anschließend metallisiert. Man erhält einen Film von maximal 100 Å Dicke, der aus Platin und Palladium besteht.

Die metallisierte Probe wird in einem chemisch-reduktiven Kupferbad auf ca. 4 µm verstärkt.

Anschließend wird auf diesem Metallfilm nach üblichen Techniken ein Fotoresistfilm aufgebracht. Es ist jedoch auch möglich, einen flüssigen fotoempfindlichen Film aufzulaminieren oder für die Strukturierung einen Galvanoresist im Siebdruck aufzudrucken.

Nach der Belichtung und Entwicklung des Fotoresists wird in den entstandenen Resistkanälen galvanisch Kupfer abgeschieden, der Fotoresist wird entfernt, und durch Differenzätzung nach bekanntem Verfahren wird das gewünschte Leiterbild erhalten.

Nach Temperung der so hergestellten Leiterplatte, zum Beispiel für 24 Stunden bei 50°C beträgt die Haftung der Leiterbahnstrukturen auf der Folie ca. 3

Newton/mm (ermittelt mittels Schältest).

### Beispiel 3

Abscheidung von Gold auf Polytetrafluorethylen 5

Reaktortyp: Parallelplattenreaktor

Frequenz: 13,56 MHz

Substrat: Polytetrafluorethylen-Folie (0,5 mm Stärke) 10

Substrattemperatur:

1. Vorbehandlung:

Ätzgas: Tetrafluormethan/Sauerstoffgemisch = 1/3,5 15

Druck im Reaktor: 8 Pa

Einwirkzeit: 30 min

2. Metallisierung:

Metallorganische Verbindungen: Dimethyl-Gold-Acetonyl-acetat 20

Temperatur des Reservoirs der metallorganischen Verbindung: Au: 313 K

Trärgas: Argon

Druck im Reaktor: 10 Pa 25

Einwirkzeit: 10 min

Die Polytetrafluorethylen-Folien werden wie im Beispiel 1 beschrieben, mit einer Metallmaske versehen. Im ersten Fall werden die Folien unter den oben angegebenen Bedingungen ohne Vorbehandlung metallisiert. Die Proben werden in einem chemisch reduktiven Kupferbad auf ca. 4 µm verstärkt und anschließend über den Galvanorand, der zusammenhängende Metallstrukturen ermöglicht, in einem galvanischen Kupferbad auf ca. 20 µm verstärkt. 30

Nach einer Temperung der Proben für 24 Stunden bei 50°C wird mit dem Schältest eine Haftung von ca. 0,5 Newton/mm gemessen.

Nimmt man vor der Metallisierung eine Vorbehandlung im Plasma unter den oben angegebenen Bedingungen vor, so werden nach der Temperung Haftungswerte von ca. 3 – 3,5 Newton/mm gemessen. 40

### Patentansprüche 45

1. Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung unter Bildung eines metallischen Films, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtleiter Kunststoffe aus dem Bereich der Fluorpolymere oder der thermoplastischen Kunststoffe verwendet werden. 50

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Nichtleiter vor dem Metallisierungsprozeß einem Ätz- und Reinigungsprozeß in einer Glimmentladung unterworfen wird. 55

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Glimmentladung bei der Metallisierung erhaltene Film in einem Bad zur chemisch reduktiven Metallabscheidung, vorzugsweise einem chemisch reduktiven Kupferbad oder einem chemisch reduktiven Nickelbad, verstärkt wird. 60

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturen durch Auflegen von Masken oder durch Auftragen von Siebdrucklak-

ken oder Fotolacken vorgegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturen nach der Metallisierung mit Hilfe von Fotoresist, Fotolacken oder Siebdrucklacken erzeugt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Kupferverbindungen verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Palladiumverbindungen verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Platinverbindungen verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Goldverbindungen verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films ein Gemisch organischer Palladium- und Platinverbindungen verwendet wird.